

PCT
 WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
 Internationales Büro
 INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
 INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



| | | |
|--|-----------|---|
| (51) Internationale Patentklassifikation 6 : C01B 15/10, B01J 2/16 | A1 | (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/06615 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 9. März 1995 (09.03.95) |
|--|-----------|---|

(21) Internationales Aktenzeichen: **PCT/EP94/01270**

(22) Internationales Anmeldedatum: **23. April 1994 (23.04.94)**

(30) Prioritätsdaten:
P 43 29 205.4 31. August 1993 (31.08.93) DE

(71) Anmelder: **DEGUSSA AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];**
 Weissfrauenstrasse 9, D-60311 Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder: **BEWERSDORF, Martin; Kasseler Strasse 22, D-63571 Gelnhausen (DE). KLASSEN, Claas-Jürgen; Frankfurter Strasse 23, D-63517 Rodenbach (DE). LOOK-HERBER, Petra; Vosswaldestrasse 7, D-63457 Hanau (DE). BERTSCH-FRANK, Birgit; Scheffelstrasse 4c, D-79618 Rheinfelden (DE). LIESER, Thomas; Treuener Strasse 1, D-63457 Hanau (DE). MÜLLER, Klaus; In den Stümpfen 11, D-63594 Hasselroth (DE).**

(81) Bestimmungsstaaten: **AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, FI, HU, JP, KR, NO, PL, RO, RU, SI, SK, UA, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).**

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht

(54) Title: **PROCESS FOR PRODUCING GRANULATED SODIUM PERCARBONATE**

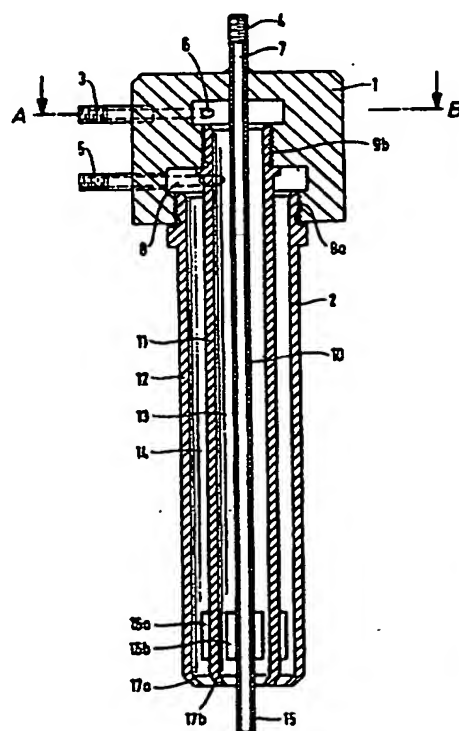
(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON GRANULATFÖRMIGEN NATRIUMPERCARBONAT**

(57) Abstract

Sodium percarbonate of the formula $2 \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}_2$ can be produced by fluidised-bed spray granulation by spraying an aqueous solution of sodium carbonate and a hydrogen peroxide solution on sodium percarbonate seeds and evaporating water. The previously necessary use of phosphorus-containing crystallisation inhibitor to prevent blockages and incrustations in and on the nozzle can be avoided by the invention if the solutions are sprayed using a single three-substance pulverisation nozzle with the external mixing of the solutions.

(57) Zusammenfassung

Natriumpercarbonat der Formel (2) $2 \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}_2$ läßt sich durch Wirbelschicht-Sprühgranulation herstellen, indem eine wäßrige Natriumcarbonatlösung und eine Wasserstoffperoxidlösung auf Natriumpercarbonatkeime aufgesprüht werden und Wasser verdampft wird. Die bisher erforderliche Verwendung eines phosphorhaltigen Kristallisationsinhibitors zwecks Vermeidung von Verstopfungen und Ankrustungen in und an der Düse läßt sich erfindungsgemäß vermeiden, wenn die Lösungen mittels einer einzigen Dreistoffzerstäuberdüse mit externer Mischung der Lösungen versprüht werden.



LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | |
|----|--------------------------------|----|-----------------------------------|----|--------------------------------|
| AT | Österreich | GA | Gabon | MR | Mauritanien |
| AU | Australien | GB | Vereinigtes Königreich | MW | Malawi |
| BB | Barbados | GE | Georgien | NE | Niger |
| BE | Belgien | GN | Guinea | NL | Niederlande |
| BF | Burkina Faso | GR | Griechenland | NO | Norwegen |
| BG | Bulgarien | HU | Ungarn | NZ | Neuseeland |
| BJ | Benin | IE | Irland | PL | Polen |
| BR | Brasilien | IT | Italien | PT | Portugal |
| BY | Belarus | JP | Japan | RO | Rumänien |
| CA | Kanada | KE | Kenya | RU | Russische Föderation |
| CF | Zentrale Afrikanische Republik | KG | Kirgisistan | SD | Sudan |
| CG | Kongo | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | SE | Schweden |
| CH | Schweiz | KR | Republik Korea | SI | Slowenien |
| CI | Côte d'Ivoire | KZ | Kasachstan | SK | Slowakei |
| CM | Kamerun | LI | Liechtenstein | SN | Senegal |
| CN | China | LE | Sri Lanka | TD | Tschad |
| CS | Tschechoslowakei | LU | Luxemburg | TG | Togo |
| CZ | Tschechische Republik | LV | Lettland | TJ | Tadschikistan |
| DE | Deutschland | MC | Monaco | TT | Trinidad und Tobago |
| DK | Dänemark | MD | Republik Moldau | UA | Ukraine |
| ES | Spanien | MG | Madagaskar | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| FI | Finnland | ML | Mali | UZ | Usbekistan |
| FR | Frankreich | MN | Mongolei | VN | Vietnam |

Verfahren zur Herstellung von granulatförmigem Natriumpercarbonat

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von granulatförmigem Natriumpercarbonat durch Wirbelschicht-Sprühgranulation.

Zur Herstellung von Natriumpercarbonat der Formel $2 \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}_2$ sind unterschiedliche Verfahrensprinzipien bekannt: (i) Umsetzung von Wasserstoffperoxid mit Natriumcarbonat in wäbriger Phase, Kristallisation des Natriumpercarbonats und Abtrennung desselben von der Mutterlauge; (ii) Umsetzung fester Soda mit wäbrigem Wasserstoffperoxid; (iii) Wirbelschicht-Sprühgranulation, wobei eine Wasserstoffperoxid- und eine Sodalösung in einer Wirbelschichtapparatur auf Natriumpercarbonatkeime gesprüht werden und gleichzeitig Wasser verdampft wird. Das Verfahrensprinzip gemäß (i) wird zwar im technischen Umfang genutzt, es sind jedoch Hilfsstoffe, wie Natriumchlorid zur Aussalzung und Metaphosphate zur Steuerung der Kristallisation erforderlich, und zusätzlich bedarf es einer Reinigung und/oder Teilausschleusung der Mutterlauge, um zu einer guten Produktqualität zu gelangen. Die Qualität

von nach dem Verfahrensprinzip (ii) hergestelltem Natriumpercarbonat reicht wegen auftretender Inhomogenitäten und unbefriedigender Lagerstabilität meist nicht an jene von gemäß (i) oder (iii) hergestelltem Natriumpercarbonat heran.

Verfahren gemäß dem Prinzip (iii) gewinnen zunehmend an Interesse, weil sie zu keinem Abwasseranfall und bei sehr hoher Ausbeute auch zu einem abriebfesten Natriumpercarbonat führen. Die DE-Patentschrift 20 60 971 lehrt ein solches Verfahren: Hiernach werden eine Wirbelschicht, welche Natriumpercarbonatkeime enthält, deren Dimensionen kleiner als diejenigen der herzustellenden Granulatteilchen sind, kontinuierlich mit einer Natriumpercarbonatlösung oder Natriumpercarbonatsuspension oder getrennt und gleichzeitig mit einer wäßrigen Wasserstoffperoxid- und einer wäßrigen Natriumcarbonatlösung beschickt und kontinuierlich Wasser aus dem wäßrigen Natriumpercarbonat enthaltenden Milieu verdampft und Granulatteilchen von bestimmter Größe aus der Wirbelschicht abgezogen. Bei der Verwendung einer Natriumpercarbonat- oder einer H_2O_2 - und einer Na_2CO_3 -Lösung werden gleichzeitig Keime in die Wirbelschicht eingespeist.

Das vorstehend gewürdigte Verfahren weist eine Reihe von Nachteilen auf: Bei einer Ausführungsform muß zunächst eine Natriumpercarbonatlösung oder -suspension erzeugt werden, was einen zusätzlichen Verfahrensschritt bedingt. Das Beschicken einer

Wirbelschicht mit einer Natriumpercarbonat-Suspension oder an Natriumpercarbonat übersättigten Lösung ist zudem störanfällig, weil es rasch zu Verstopfungen der verwendeten Einspritzdüse kommt. Im Falle der Verwendung einer verdünnten Natriumpercarbonatlösung muß andererseits viel Wasser verdampft werden, wodurch die Kosten steigen.

Auf Probleme einer weiteren in der DE 20 60 971 C3 gelehrtten Ausführungsform wird in der DE-Patentschrift 27 33 935 aufmerksam gemacht: Beim Einsatz einer wäßrigen Wasserstoffperoxid- und einer wäßrigen Natriumcarbonatlösung unter Verwendung von zwei getrennten Sprühdüsen, etwa üblichen Zweistoffdüsen zum Versprühen einer Lösung unter Mitverwendung von Luft als Treibgas, ist es schwierig, in der Wirbelschicht eine ausreichend innige Mischung der beiden Lösungen zu erreichen, was aber zum Erhalt homogener Natriumpercarbonatpartikel erforderlich ist. Werden jedoch die beiden Lösungen gemeinsam durch ein und dieselbe Einspritzdüse in die Wirbelschicht eingebracht, erfolgt nach meist kurzer Betriebszeit in der Einspritzdüse eine Kristallisation, was zu Verstopfungen führt und Betriebsunterbrechungen zur Folge hat.

Zur Behebung der zuvor genannten Probleme wird in der DE 27 33 935 C2 vorgeschlagen, für beide Lösungen eine gemeinsame Einspritzdüse zu verwenden und zur Vermeidung einer Verstopfung der Einspritzdüse mindestens in einer der beiden Lösungen ein

Metaphosphat zu lösen. Das Vermischen der beiden Lösungen erfolgt im Inneren oder am Einlaß der Einspritzdüse. Die Einsatzmenge an Metaphosphat liegt zweckmäßigerweise zwischen 0,1 und 20 g pro kg Natriumpercarbonat.

Die Mitverwendung eines Metaphosphats im Verfahren der DE 27 33 935 C2 erhöht einerseits die Rohstoffkosten, und andererseits wird mit dem Phosphat eine Komponente in das Natriumpercarbonat und damit in die dieses enthaltende Wasch-, Bleich- und Reinigungsmittel eingebracht, an deren Eliminierung die Fachwelt aus ökologischen Gründen zunehmend stärker interessiert ist.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist somit, ein Verfahren zur Herstellung von granulatförmigem Natriumpercarbonat der Formel $2 \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}_2$ durch Wirbelschicht-Sprühgranulation, wobei eine wäßrige Wasserstoffperoxidlösung und eine wäßrige Natriumcarbonatlösung mit Hilfe einer einzigen Sprühdüse in eine Wirbelschicht, die Keime enthält, deren Abmessungen geringer sind als die der herzustellenden Granulatteilchen, gesprüht werden und gleichzeitig Wasser bei einer Wirbelschichttemperatur im Bereich von 40 bis 95 °C verdampft wird, aufzuzeigen, das die Nachteile des aus der DE 27 33 935 C2 bekannten Verfahrens nicht aufweist.

Die Aufgabe wird dadurch gelöst, daß man zum Versprühen der beiden Lösungen, welchen kein phosphorhaltiger Kristallisationsinhibitor zugesetzt wird, eine Dreistoffzerstäuberdüse mit externer Mischung der Lösungen verwendet.

Zweckmäßigerweise wird eine einen Düsenkörper und ein Düsenmundstück umfassende Dreistoffzerstäuberdüse verwendet, deren Düsenmundstück ein Zentralrohr und zwei darum coaxial angeordnete Mantelrohre aufweist, wobei dem Zentralrohr und dem zwischen diesem und dem inneren Mantelrohr gebildeten Ringspalt jeweils eine der Lösungen und dem zwischen den Mantelrohren gebildeten äußeren Ringspalt ein Treibgas zugeführt wird. Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform wird eine Dreistoffzerstäuberdüse der vorgenannten Art verwendet, deren Zentralrohr an der Düsenspitze um mindestens einen Zentralrohrradius über die Enden der Mantelrohre hinausreicht.

Durch Verwendung einer Dreistoffzerstäuberdüse mit externer Mischung werden die beiden jeweils einen Reaktionspartner enthaltenden Lösungen mittels einer einzigen Düse in die Wirbelschicht gesprüht, wobei die Mischung der beiden Lösungen und daran anschließend die Bildung von Natriumpercarbonat außerhalb der Düse erfolgen, bevor das Wasser der Flüssigkeitströpfchen verdampft. Auf diese Weise gelangt man zu homogen aufgebauten Natriumpercarbonatpartikeln, ohne daß es zu Verstopfungen in der Düse kommt. Durch Verwendung einer Düse mit einem anspruchsgemäßen Düsenmundstück und insbesondere einem solchen mit einer Zentralrohrverlängerung lassen sich Ankrustungen an der Düsenspitze und damit gegebenenfalls Betriebsstörungen auch bei langer Betriebsdauer vermeiden. Gleichzeitig erübrigt sich der Einsatz eines Metaphosphats oder eines anderen phosphorhaltigen Kristallisationsinhibitors, so daß das hergestellte granulatförmige Natriumpercarbonat im

wesentlichen frei von Phosphorverbindungen ist. Ein sehr geringer Phosphatgehalt im Natriumpercarbonat wird dann nicht ausgeschlossen, wenn handelsüblich mit Phosphaten stabilisiertes Wasserstoffperoxid zum Einsatz kommt.

Das Grundprinzip der zu verwendenden Dreistoffzerstäuberdüse ist demjenigen ähnlich, wie es von handelsüblichen Zweistoffdüsen bekannt ist, sie enthält aber zusätzlich Vorrichtungen zum Einbringen und zur Führung der zweiten Flüssigkeit in der Düse. Die Düse umfaßt also einen Düsenkörper mit voneinander getrennten Kanälen und Anschlüssen für die Medien sowie ein Düsenmundstück mit den anspruchsgemäßen Merkmalen.

Anhand der Figuren 1 und 2 wird der Aufbau einer zweckmäßigen Dreistoffzerstäuberdüse dargelegt; gleichzeitig wird auf die besonders bevorzugte Ausgestaltung des Düsenmundstücks hingewiesen: Figur 1 zeigt eine besonders bevorzugte Dreistoffzerstäuberdüse im Längsschnitt; Figur 2 zeigt einen Querschnitt durch die in Figur 1. angegebene Ebene A-B:

Ein Düsenkörper (1) ist derart mit einem Düsenmundstück (2) verbunden, daß die zu fördernden flüssigen Medien erst außerhalb der Düse miteinander in Kontakt kommen. Die Verbindung zwischen (1) und (2) kann in Form eines Steck-, Bajonett- oder Schraubverschlusses oder Muffen oder dergleichen ausgebildet sein. In der bevorzugten Ausbildungsform gemäß Figur 1 sind die Mantelrohre (11) und (12) des Düsenmundstücks mittels Schraubgewinden (9a und b) mit

dem Düsenkörper verbunden. Der Düsenkörper enthält die Anschlüsse (3) und (4) für die beiden Flüssigkeiten und (5) für das Treibgas sowie die voneinander getrennten Kanäle (6) und (7) für die beiden Flüssigkeiten und (8) für das Treibgas.

Das Düsenmundstück (1) umfaßt ein Zentralrohr (10) und zwei darum koaxial angeordnete Mantelrohre (11) und (12). Das Zentralrohr (10) steht mit dem Kanal (7) in Verbindung; in Figur 1 sind der Kanal (7) und das Zentralrohr (10) als durchgehendes Rohr ausgebildet. Der zwischen dem Zentralrohr (10) und inneren Mantelrohr (11) gebildete Ringspalt (13) steht mit dem Kanal (6) und der zwischen dem inneren (11) und dem äußeren (12) Mantelrohr gebildete Ringspalt (14) mit dem Kanal (8) in Verbindung. Wesentliches Merkmal einer besonders bevorzugten Ausführung ist die Zentralrohrverlängerung (15), welche an der Düsen Spitze über die Enden der Mantelrohre hinausreicht. Eines oder beide Mantelrohre sowie das Zentralrohr können sich zur Düsen Spitze hin verjüngen - (17a) und (17b) in Figur 1 -, um die Austrittsgeschwindigkeit der Medien zu erhöhen und ein Aufreißen des aus den Ringspalten austretenden Flüssigkeitsstroms und Treibgasstroms zu begünstigen. Zusätzlich können im Zentralrohr (10) bzw. dessen Verlängerung (15) und/oder in einem oder beiden Ringspalten Drallkörper (16a und b) enthalten sein. Das Treibmittel für die Düse kann Luft oder ein anderes inertes Gas, wie etwa Stickstoff oder auch überhitzter Wasserdampf, sein.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Düse reicht das Zentralrohr des Düsenmundstücks um mindestens einen Zentralrohrradius, vorzugsweise um 2 bis 10, insbesondere 3 bis 5 Zentralrohrradien über die Enden der Mantelrohre hinaus. Die Mantelrohre enden vorzugsweise auf gleicher Höhe. Die Mantelrohre können aber auch auf unterschiedlicher Höhe enden, jedoch muß die anspruchsgemäße Zentralrohrverlängerung gegenüber beiden Mantelrohren gewährleistet sein. Sofern das äußere Mantelrohr über das innere Mantelrohr reicht, werden die Flüssigkeit im Ringspalt und das Treibgas innerhalb der Düse vorgemischt, die Flüssigkeiten selbst kommen aber erst außerhalb der Düse miteinander in Kontakt. Die optimale Größe der Zentralrohrverlängerung richtet sich nach dem Zentralrohrradius und dem Strömungsquerschnitt am Austritt des inneren Ringspalts. Mit zunehmendem Zentralrohrradius ist es im allgemeinen günstig, die Zentralrohrverlängerung zu verkürzen - bei einem Zentralrohrradius von beispielsweise mindestens 2 mm wird die Zentralrohrverlängerung meist zwischen 3 und 5 Zentralrohrradien betragen.

Im Prinzip können die wäßrige H_2O_2 - oder die Na_2CO_3 -Lösung durch das Zentralrohr der Düse und die entsprechend andere Lösung durch den benachbarten Ringspalt gefördert werden. Vorzugsweise wird aber die Lösung mit dem geringeren Volumen - bei bevorzugten Konzentrationen der Lösungen wird dies die Wasserstoffperoxidlösung sein - durch das Zentralrohr geführt.

Die wäßrige Wasserstoffperoxidlösung und die wäßrige Natriumcarbonatlösung werden in einem solchen Mengenverhältnis in die in einer Vorrichtung zur Wirbelschicht-Sprühgranulation aufrechterhaltene Wirbelschicht eingebracht, daß das Molverhältnis von Na_2CO_3 zu H_2O_2 im Bereich zwischen 1 zu 1,4 und 1 zu 1,7 liegt; ein Molverhältnis zwischen 1 zu 1,5 und 1 zu 1,65 wird bevorzugt.

Die Konzentration der Lösungen kann in weiten Grenzen liegen; zweckmäßigerweise werden möglichst hohe Konzentrationen gewählt, um die zu verdampfende Wassermenge niedrig zu halten. Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden die Na_2CO_3 - und die H_2O_2 -Lösung eine sehr hohe Konzentration aufweisen, so daß die im Mischbereich vor der Düsenspitze zunächst in Tröpfchenform vorliegende Lösung an Natriumpercarbonat übersättigt ist. Üblicherweise enthält die wäßrige Wasserstoffperoxidlösung 30 bis 75 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 70 Gew.-% H_2O_2 . Die Na_2CO_3 -Konzentration der Natriumcarbonatlösung liegt zweckmäßigerweise über 10 Gew.-% Na_2CO_3 , vorzugsweise zwischen 20 Gew.-%, und der Sättigungskonzentration bei der jeweiligen Temperatur; besonders bevorzugt liegt die Na_2CO_3 -Konzentration um 30 Gew.-%. Eine oder beide Lösungen, vorzugsweise aber die Sodalösung, können anstelle bei üblicher Lagertemperatur in auf 30 bis 70 °C vorerwärmter Form eingesetzt werden.

Bezüglich der Durchführung der Wirbelschicht-Sprühgranulation wird auf die zum Stand der Technik angeführten Dokumente verwiesen. In der Wirbelschicht muß bei kontinuierlichem Betrieb stets eine ausreichende Zahl an Keimen zugegen sein. Zur

Steuerung der Kornverteilung werden der Wirbelschicht zwischen 0 und 30 kg, vorzugsweise zwischen 1 und 10 kg Keime pro 100 kg aus der Wirbelschicht abgezogenem granulatförmigen Natriumpercarbonat zugeführt. Die Gewichtsmenge an Keimen richtet sich nach dem gewünschten Kornspektrum und insbesondere der Größe der Keime. Eine Optimierung der Betriebsbedingungen bezüglich der Keimeinbringung bei gewünschter Wirbelschichttemperatur ist erforderlich, um zu einem stationären Betriebszustand zu gelangen. Im Falle der Rückführung einer zu großen Menge an sehr feinteiligem Material als Keime kann es zu einem zu geringem Partikelwachstum, im Falle einer zu hohen Feuchte in der Wirbelschicht zu einer unerwünschten Aggregatbildung kommen. Bezüglich der allgemeinen Technik der Wirbelschicht-Sprühgranulation, der wechselseitigen Beeinflussung der Betriebsparameter und Steuerung der Partikelgröße und -verteilung sowie geeigneter Vorrichtungen zur kontinuierlichen Wirbelschicht-Sprühgranulation wird auf den Artikel von H. Uhlemann in Chem.-Ing. Technik 62 (1990), Nr. 10, S. 822-834 verwiesen.

Die Temperatur der Wirbelschicht wird zwischen 40 und 95 °C, vorzugsweise zwischen 40 und 80 °C und insbesondere zwischen 50 und 70 °C gehalten.

Die Temperatur der Zuluft zur Trocknung und Aufrechterhaltung der Wirbelschicht wird auf einen Wert oberhalb 120 °C, vorzugsweise zwischen 200 und 400 °C und insbesondere zwischen 300 und 400 °C eingestellt. Der Fachmann wird die Temperatur und den Massenstrom der Zuluft so einstellen, daß eine gut

fluidisierte Wirbelschicht resultiert, die geforderte Leistung erbracht werden kann und keine zu große Menge Produkt aus einer nachgeschalteten Staubabscheidung zurückgeführt werden muß. Üblicherweise liegt die Geschwindigkeit der Trocknungsluft im Leerrohr zwischen 1 und 4 m/s. Im allgemeinen wird die Wirbelschichtapparat so betrieben, daß im Bereich der Wirbelschicht etwa Normaldruck (etwa 1 bar) herrscht; es ist aber auch möglich, bei Unter- oder Überdruck zu arbeiten. In der Wirbelschicht-Sprühgranulationsanlage können eine oder mehrere Dreistoffzerstäuberdüsen angeordnet sein, wobei die Sprührichtung dem Trocknungsluftstrom im wesentlichen gleich- oder entgegengerichtet sein kann oder eine Zwischenposition einnimmt.

Es hat sich im kontinuierlichen Betrieb als zweckmäßig erwiesen, das Natriumpercarbonat mit einem Restfeuchtegehalt bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 3 und 9 Gew.-% und insbesondere zwischen 5 und 8 Gew.-% aus der Wirbelschicht auszutragen und, soweit erwünscht, in einer nachgeschalteten Vorrichtung auf einen Restfeuchtegehalt handelsüblicher Ware (unter 1 Gew.-%) zu trocknen, oder einer Nachbehandlung zuzuführen. Als Nachbehandlung kommen insbesondere Verfahren zum Aufbringen einer Umhüllung auf die Partikel zwecks Erhöhung der Lagerstabilität infrage. Eine solche Nachbehandlung beruht vorzugsweise darauf, daß eine oder mehrere Hüllkomponenten, wie z. B. Borverbindungen, Soda, Natriumsulfat, Magnesiumsulfat

und Wasserglas, enthaltende Lösungen in einer Wirbelschicht auf das zuvor hergestellte granulatförmige Natriumpercarbonat unter gleichzeitigem Verdampfen von Wasser und Ausbildung einer festhaftenden Hüllschicht aufgebracht wird.

Bei Bedarf können der zu versprühenden H_2O_2 - und/oder Na_2CO_3 -Lösung auch Additive - ausgenommen phosphorhaltige Kristallisationsinhibitoren - zugesetzt werden, um die Produkteigenschaften zu beeinflussen und insbesondere die Aktivsauerstoffstabilität des eingesetzten Wasserstoffperoxids und des herzustellenden Natriumpercarbonats zu erhöhen. Als stabilitätserhöhende Additive kommen vorzugsweise Magnesiumsalze - üblicherweise der H_2O_2 -Lösung in Form des Sulfats zugesetzt - und Wasserglas - meist der Sodalösung zugesetzt - infrage; weitere Additive können beispielsweise Stannate, Komplexbildner und Dipicolinsäure sein. Phosphorfreie Kristallisationsverzögerer können zwar anwesend sein, sie werden aber üblicherweise nicht gebraucht. Durch Zugabe oberflächenaktiver Stoffe kann zum Beispiel die Lösegeschwindigkeit erhöht werden.

Bei den Vorrichtungen zur Wirbelschicht-Sprühgranulation kann es sich um solche handeln, wie sie in der DE 27 33 935, der EP 0 332 929 B1 sowie in dem bereits zitierten Artikel von H. Uhlemann beschrieben werden. Das Wirbelbett kann mit einer oder vorzugsweise mit mehreren erfindungsgemäßen Dreistoffzerstäuberdüsen ausgestattet werden. Vorrichtungen mit einer Keimeinschleusung und klassierend wirkendem Austrag des Granulats werden bevorzugt. Die in die

Wirbelschicht einzuschleusenden Keime können aus der Staubabscheidung, Siebung und/oder einer partiellen Zerkleinerung stammen.

Neben den vorgenannten Vorrichtungen mit einer stationären Wirbelschicht kann das Verfahren auch in einer Wirbelschicht-Fließrinne, welche mit mehreren hintereinander angeordneten Düsen ausgestattet ist, durchgeführt werden; am Ende der Fließrinne wird klassiert und Unterkorn sowie gegebenenfalls zerkleinertes Überkorn in die Fließrinne zurückgeführt.

Obgleich das Verfahren der Erfindung im technischen Maßstab vorzugsweise kontinuierlich, also mit kontinuierlicher Zuführung der Lösungen und Ausschleusung von Granulat der gewünschten Größe durchgeführt wird, kann es auch in diskontinuierlicher Weise - Abbrechen des Sprühens bei Erreichen des gewünschten Kornspektrums und dann Austrag des Granulats - betrieben werden.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren ist es möglich, ausgehend von einer Wasserstoffperoxid- und einer Natriumcarbonatlösung granulatförmiges Natriumpercarbonat durch Wirbelschicht-Sprühgranulation im technischen Maßstab ohne Betriebsstörungen durch Verstopfen oder Verkrusten der Düsen in nahezu quantitativer Ausbeute mit hohem Aktivsauerstoffgehalt, hoher Abriebfestigkeit, hohem Schüttgewicht und sehr guter Lagerbeständigkeit zu erhalten, ohne Kristallisationsinhibitoren verwenden zu müssen. Das erfindungsgemäß erhältliche Produkt

kann unmittelbar im Anschluß an seine Herstellung zwecks Stabilitätserhöhung in an sich bekannter Weise umhüllt werden, wobei wegen des dichten und im wesentlichen kugeligen Kornaufbaus eine geringere Hüllmaterialmenge ausreicht, als sie zur Umhüllung von durch Kristallisationsverfahren gewonnenem Natriumpercarbonat erforderlich ist.

Es war nicht vorhersehbar, daß durch Verwendung einer erfindungsgemäßen Dreistoffzerstäuberdüse sowohl eine ausreichende externe Mischung der Lösungen und Erhalt eines homogenen Produkts möglich ist, als auch auf einen phosphorhaltigen Kristallisationsinhibitor verzichtet werden kann; damit werden die Betriebskosten erniedrigt und ein ökologisches Problem vermieden. Es war weiterhin nicht zu erwarten, daß es durch Verwendung einer Dreistoffzerstäuberdüse mit einer Zentralrohrverlängerung möglich ist, Betriebsstörungen durch Ankrustungen an der Düse praktisch vollständig zu vermeiden.

Beispiele

In einer Apparatur zur Wirbelschicht-Sprühgranulation mit Vorrichtungen zur Staubrückführung und Keimeinschleusung sowie einem klassierend wirkenden Austrag werden nach Fluidisieren von vorgelegtem Natriumpercarbonat mittels erfindungsgemäßer Dreistoffzerstäuberdüsen eine wäßrige Wasserstoffperoxidlösung und eine wäßrige

Natriumpercarbonatlösung, welche keinen Kristallisationsverzögerer enthielten, unter Verwendung von Luft als Treibmittel in die Wirbelschicht eingebracht. Die Düsen befanden sich innerhalb der Wirbelschicht und die Sprühdichtung war dem Trocknungsgasstrom gleichgerichtet. Die Zentralrohrverlängerung betrug 3 Zentralrohrradien, die Mantelrohre endeten auf gleicher Höhe.

Die Tabelle zeigt wesentliche Betriebsparameter und Stoffdaten des hergestellten Natriumpercarbonats. Auch nach mehrtägigem kontinuierlichem Betrieb kam es weder in noch um die Düse zu Verstopfungen beziehungsweise Ankrustungen.

Tabelle

| Beispiel Nr. | Eintrag | | Austrag | | Siebanalyse | | | | | | |
|-----------------|---------------------------|------------------------|---------------------------|---|--------------------|-------------------|-------------------------|------------|---------------|---------------|------------|
| | Holdup 1) WS (Gt/h) | Temp. 1) WS (°C) | Soda- lösung (Gt/h) | 2) H ₂ O ₂ - 3) Lösung (Gt/h) | Keime 4) (Gt/h) | NaPc 5) (Gt/h) | Oa 6) Feuchte (%) | >0,8 mm | 0,6-0,8 mm | 0,2-0,6 mm | <0,2 mm |
| 1 | ca. 100 | 57 | 120 | 43 | 8 | 61 | 13,8 | 4,2 | 80,7 | 13,5 | 1,6 |
| 2 | ca. 100 | 57 | 120 | 43 | 7 | 60 | 13,7 | 3,8 | 40,2 | 53,6 | 2,4 |
| 3 | ca. 100 | 57 | 120 | 29 | 9 | 64 | 13,5 | 6,7 | 85,2 | 7,6 | 2,4 |
| 4 | ca. 100 | 58 | 225 | 55 | 14 | 118 | 13,6 | 22,3 | 75,0 | 2,4 | 0,3 |
| 5 | ca. 100 | 59 | 225 | 55 | 0 | 105 | 13,9 | 1,7 | 12,1 | 84,1 | 2,1 |
| 6 | ca. 100 | 59 | 225 | 55 | 12 | 131 | 13,5 | 7,2 | 84,6 | 7,6 | 0,6 |
| 7 | ca. 100 | 59 | 225 | 55 | 0 | 121 | 13,5 | 90,2 | 8,6 | 1,1 | 0,1 |
| 8 | ca. 100 | 59 | 225 | 60 | 12 | 130 | 13,7 | 7,6 | 86,2 | 5,7 | 0,5 |

Gt/h = Gewichtsteile/Stunde; NaPc = Natriumpercarbonat

- 1) Produktmenge bzw. Temperatur in der Wirbelschicht
- 2) Konzentration: 30 Gew.-% Na₂CO₃; Temperatur der Lösung 35 °C
- 3) Beispiele 1 bis 3: Konzentration = 40 Gew.-% H₂O₂; Beispiele 4 bis 8: Konzentration = 60 Gew.-% H₂O₂
- 4) Als Keime wurde geraheltes Produkt mit einem Kornspektrum zwischen 0,05 und 0,2 mm zugeführt
- 5) Infolge einer nicht an das Produkt angepassten Staubscheidevorrichtung kam es zu gewissen Feststoffverlusten
- 6) Aktivsauerstoffgehalt des ausgetragenen feuchten Natriumpercarbonats

Bezugszeichenliste

- 1 Düsenkörper
- 2 Düsenmundstück
- 3 Anschluß für Flüssigkeit (i)
- 4 Anschluß für Flüssigkeit (ii)
- 5 Anschluß für Treibgas
- 6 Kanal für Flüssigkeit (i)
- 7 Kanal für Flüssigkeit (ii)
- 8 Kanal für Treibgas
- 9a Gewinde
- 9b Gewinde
- 10 Zentralrohr
- 11 Mantelrohr (innen)
- 12 Mantelrohr (außen)
- 13 Ringspalt für Flüssigkeit (i)
- 14 Ringspalt für Treibgas
- 15 Zentralrohr-Verlängerung
- 16a Drallkörper
- 16b Drallkörper
- 17a Verjüngung
- 17b Verjüngung

Verfahren zur Herstellung von granulatförmigem Natriumpercarbonat

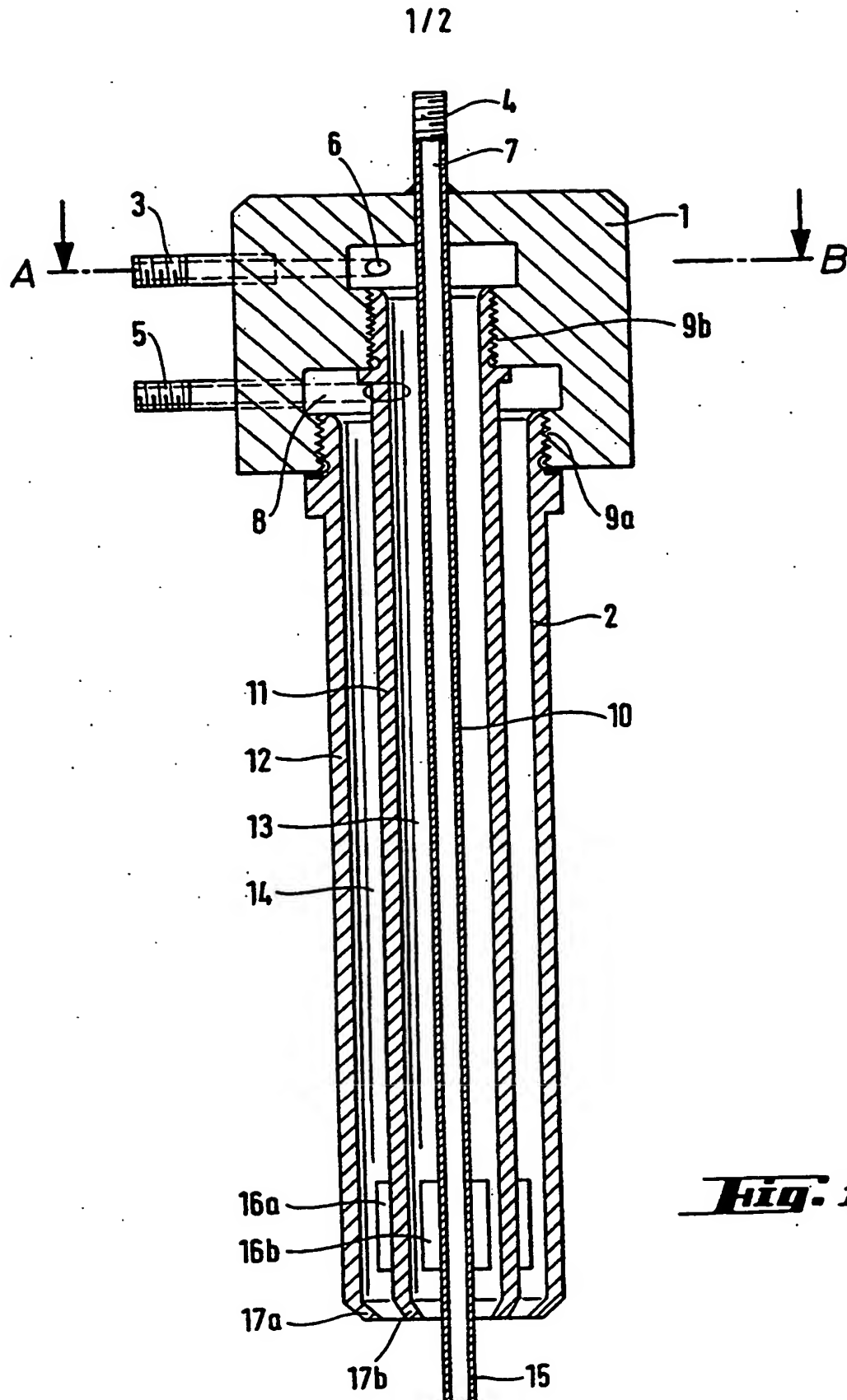
Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von granulatförmigem Natriumpercarbonat der Formel $2 \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}_2$ durch Wirbelschicht-Sprühgranulation, wobei eine wäßrige Wasserstoffperoxidlösung und eine wäßrige Natriumcarbonatlösung mit Hilfe einer einzigen Sprühdüse in eine Wirbelschicht, die Keime enthält, deren Abmessungen geringer sind als die der herzustellenden Granulatteilchen, gesprüht werden und gleichzeitig Wasser bei einer Wirbelschichttemperatur im Bereich von 40 bis 95 °C verdampft wird,
dadurch gekennzeichnet,
daß man zum Versprühen der beiden Lösungen, welchen kein phosphorhaltiger Kristallisationsinhibitor zugesetzt wird, eine Dreistoffzerstäuberdüse mit externer Mischung der Lösungen verwendet.
2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet,
daß man eine Dreistoffzerstäuberdüse verwendet, welche einen Düsenkörper und ein Düsenmundstück umfaßt, deren Düsenmundstück ein Zentralrohr und zwei darum koaxial angeordnete Mantelrohre aufweist und daß man dem Zentralrohr und dem

zwischen diesem und dem inneren Mantelrohr gebildeten Ringspalt jeweils eine der Lösungen und dem zwischen den Mantelrohren gebildeten äußeren Ringspalt ein Treibgas zuführt.

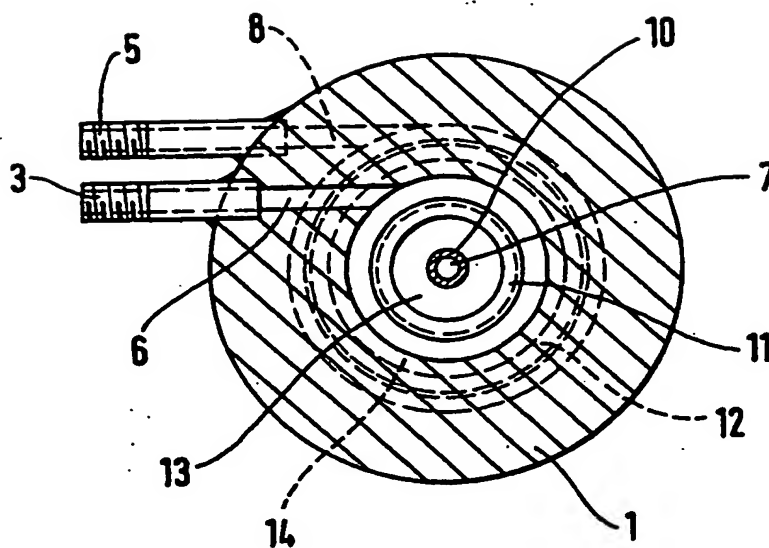
3. Verfahren nach Anspruch 2,
dadurch gekennzeichnet,
daß man eine Dreistoffzerstäuberdüse verwendet,
deren Zentralrohr an der Düsen Spitze um mindestens einen Zentralrohrradius über die Enden der Mantelrohre hinausreicht.
4. Verfahren nach Anspruch 3,
dadurch gekennzeichnet,
daß man eine Dreistoffzerstäuberdüse verwendet,
deren Zentralrohr des Düsenmundstücks um 2 bis 10,
insbesondere 3 bis 6 Zentralrohrradien über die Enden der Mantelrohre hinausreicht.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet,
daß man eine wäßrige Wasserstoffperoxidlösung mit einem H_2O_2 -Gehalt von 30 bis 75 Gew.-% und eine wäßrige Natriumpercarbonatlösung mit einem Na_2CO_3 -Gehalt von 20 Gew.-% bis zur Sättigungskonzentration verwendet.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5,
dadurch gekennzeichnet,
daß man die Temperatur der Wirbelschicht im Bereich von 50 bis 70 °C hält.

7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet,
daß man die Sprühgranulation in einer
kontinuierlich betriebenen Wirbelschichtapparatur
mit Keimeinschleusung und klassierend wirkendem
Austrag des Granulats durchführt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet,
daß man granulatförmiges Natriumpercarbonat der
gewünschten Korngröße mit einer Feuchte zwischen 2
und 10 Gew.-% aus der Wirbelschichtapparatur
abnimmt und nach Bedarf nachtrocknet oder zwecks
Stabilitätserhöhung einer Nachbehandlung zuführt.

**Fig. 1**

2/2

Fig. 2
(A-B)



101/EP 97/01270

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C01B15/10 B01J2/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C01B B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| A | FR,A,2 359 789 (INTEROX S.A.) 24 February 1978 cited in the application see page 1, line 10 - line 25 see page 2, line 34 - page 4, line 7 see page 4, line 23 - line 34 see page 6, line 6 - line 13 see figure 1 | 1,5-8 |
| A | --- CHEMIE. INGENIEUR. TECHNIK, vol.62, no.10, 1990, WEINHEIM DE pages 822 - 834 H. UHLEMANN 'Kontinuierliche Wirbelschicht-Sprühgranulation' cited in the application see 6.2 spray jets --- -/-- | 1-3 |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

5 August 1994

Date of mailing of the international search report

24.08.94.

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van der Poel, W

| C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT | | |
|--|--|-----------------------|
| Category | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
| A | BE,A,727 276 (PRODUITS CHIMIQUES PECHINEY) 22 July 1969 see page 11, paragraph 5 see figure 5 | 1-3 |

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|---|--|
| FR-A-2359789 | 24-02-78 | LU-A- 75466 BE-A- 857017 DE-A, C 2733935 GB-A- 1581465 | 08-02-78 23-01-78 02-02-78 17-12-80 |
| BE-A-727276 | 22-07-69 | NONE | |

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C01B15/10 B01J2/16

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C01B B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| A | FR,A,2 359 789 (INTEROX S.A.) 24. Februar 1978 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 1, Zeile 10 - Zeile 25 siehe Seite 2, Zeile 34 - Seite 4, Zeile 7 siehe Seite 4, Zeile 23 - Zeile 34 siehe Seite 6, Zeile 6 - Zeile 13 siehe Abbildung 1 --- | 1,5-8 |
| A | CHEMIE. INGENIEUR. TECHNIK, Bd.62, Nr.10, 1990, WEINHEIM DE Seiten 822 - 834 H. UHLEMANN 'Kontinuierliche Wirbelschicht-Sprühgranulation' in der Anmeldung erwähnt siehe 6.2 Sprühdüsen --- | 1-3 |

-/--

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"Z" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

5. August 1994

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

24. 08. 94

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Van der Poel, W

| C (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | |
|--|--|--------------------|
| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| A | BE,A,727 276 (PRODUITS CHIMIQUES PECHINEY) 22. Juli 1969 siehe Seite 11, Absatz 5 siehe Abbildung 5 | 1-3 |

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|---|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| FR-A-2359789 | 24-02-78 | LU-A- 75466 | 08-02-78 |
| | | BE-A- 857017 | 23-01-78 |
| | | DE-A,C 2733935 | 02-02-78 |
| | | GB-A- 1581465 | 17-12-80 |
| <hr/> | | | |
| BE-A-727276 | 22-07-69 | KEINE | |
| <hr/> | | | |